# This Page Is Inserted by IFW Operations and is not a part of the Official Record

## BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representation of The original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

## IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents will not correct images, please do not report the images to the Image Problem Mailbox.

CAPLUS COPYRIGHT 2004 ACS on STN

ACCESSION NUMBER:

1988:591050 CAPLUS Full-text

DOCUMENT NUMBER:

109:191050

TITLE:

Crosslinkable oligomers

INVENTOR(S):

Lubowitz, Hyman R.; Sheppard, Clyde H.

PATENT ASSIGNEE(S):

Boeing Co., USA

SOURCE:

Eur. Pat. Appl., 20 pp.

CODEN: EPXXDW

DOCUMENT TYPE: LANGUAGE:

Patent English

FAMILY ACC. NUM. COUNT:

27

PATENT INFORMATION:

	PAT	ENT	NO.		KI	ND	DATE				API	PLICA	TION	NO.	DATE	Ē	
	EΡ	2774	76		A	2	1988	0810			ΕP	1988	-100	075	1988	30105	
	ΕP	2774	76		A.	3	1991	0925									
		R:	CH,	DE,	ES,	FR,	GB,	IT,	LI,	SE	;						
	US	5210	213		Α		1993	0511			US	1987	-605		1987	70105	
,																30101	
	JP	0100	16258		A2	2	1989	0110			JP	1988	-595		1988	30105	<
PRIOF	RITY	APE	LN.	INFO.	:				τ	US	198	37-60	5	Α	1987	0105	
									٦.	US	198	31-32	1119	B2	1981	1113	
									Ţ	JS	198	33-50	5348	A2	1983	30617	
									ţ	JS.	198	33-51	9394	B2	1983	30801	
									τ	JS	198	33-53	6350	B2	1983	30927	
									ţ	JS.	198	34-57	6790	B2	1984	10206	
									Ţ	US	198	34-65	1826	B2	1984	0918	
									τ	IJS	198	34-67	3229	A2	1984	1120	
									τ	US	198	35-72	6258	В2	1985	0423	
									τ	IJS	198	35-81	0817	B2	1985	1217	

The oligomers Ar(PY)w, Ar(OC6H4-p-COY)w, or Ar(OC6H4-p-COQCOY)w (Ar = an aromatic AB moiety; P = amide, ether, ester; Q = an organic divalent residue of a diacid halide; Y = maleimide or phthalimide derivative-substituted phenyl; w = 3, 4) giving crosslinked products with good heat resistance are prepared by reacting a halo-substituted Ar moiety with phenol in an Ullmann ether synthesis in the presence of a base and an Ullmann copper catalyst, and further reacting the resulting aryl ether intermediate with a diacid halide under Friedel-Crafts conditions. The oligomers when cured as composites result in heat-resistant products without the drawbacks of conventional epoxy composites.

#### ⑩ 日本国特許庁(JP)

① 特許出願公開

### ⑫ 公 開 特 許 公 報 (A)

昭64-6258

<pre>⑤Int_Cl_4 C 07 D 207/452 209/48</pre>	識別記号	庁内整理番号 7242-4C 7306-4C	<b>⊕</b> 公₽	图和64年(198	39) 1 月 10日
209/76 209/76 491/08 495/18		7306-4C 7430-4C 8615-4C※ 審査請求	未請求	請求項の数 31	(全11頁)

**ᡚ発明の名称** 多次元形態を有する架橋可能オリゴマー

②特 顧 昭63-595

**砂出 願 昭63(1988)1月5日** 

優先権主張 @1987年1月5日 @米国(US) @000605

6発明者 ハイマン アール。ル アメリカ合衆国カリフオルニア州イースティッ。ローリン

ボウイツツ グ ヒルズ, コーラル トリー レーン 26

砂発 明 者 クライド エイチ。シ アメリカ合衆国ワシントン州ベレビユー,エス。イー。フ

エパード オーティフィフス プレース 12806

⑪出 顋 人 ザ ボーイング カン アメリカ合衆国 ワシントン州,シアトル,イースト マ

パニー ージナル ウエイ サウス 7755

00代 理 人 弁理士 浅 村 皓 外2名

最終頁に続く

#### 明 細 書

#### 1.発明の名称

多次元形態を有する架橋可能オリゴマー

#### 2. 特許請求の範囲

(1)

$$Ar \longrightarrow (P-Y)_{W};$$

Ar は芳香族部分であり、

Pはアミド、エーテル、エステルまたは

11は1または2であり、

Rは原子価4を有する有機基であり、

ZH

$$(R_1)_{j} \xrightarrow{C}_{C}_{N} - (R_1)_{j} \xrightarrow{C}_{C}_$$

てあり.

R<sub>2</sub> は低級アルキル、低級アルコキシ、アリール、 フェニルまたは世換されたアリールの何れかで あり、

」は0、1または2であり、

Gは -CH2- 、 -S- 、 -O- または -BO2- であり、 Bはアリルまたはメタリルであり、

Qは

3

からなる群から選ばれる、特許請求の範囲第 1 項 のオリゴマー。

(3) AT がフエニル、ピフエニル、アザリニル、 ナフチルまたは式

#### NH-R2-NH

(式中、 Rz は 1 個~ 1 2 個の炭素原子を含有する 2 価の炭化水素残基である)

のトリアジン誘導体からなる群から選ばれ、かつ Ar がトリアジン誘導体の場合、 P が NHCO- で ある、特許請求の範囲第1項のオリゴマー。

(4) AT がフエニル、ピフエニル、アザリニル、 ナフチルまたは式

(式中、 Rg は 1 個~ 1 2 個の段素原子を含有する 2 価の段化水業残蓄である)のトリアジン誘導体からなる群から選ばれ、そして

からなる群から選ばれた茶であり、

qは-80₂-、-CO-、-8- または-(CF3)2C- で ある)

からなる群から選ばれた化合物を含むことを特徴 とする、多次元形態を有する架橋可能オリゴマー。

(2) 化合物が

 $Ar \longrightarrow (P-Y)_W$ 

4

Arがトリアジン誘導体の場合、 P が -NHCO-である、特許請求の範囲第2項のオリゴマー。

- (5) AI がフエニル、ピフエニル、ナフチルまた はアサリニルからなる群から選ばれる、特許請求 の範囲第 1 項のオリゴマー。
- (6) Ar がフエニルであり、そして▼が3または 4 である、特許請求の範囲第1項のオリゴマー。
- (7) 通切な線維布および特許請求の範囲第 1 項の オリゴマーの有効量を含むプレブレグ。
- (8) 特許請求の範囲第1項の硬化されたオリプマーを含む複合材料。
- (9) 特許論求の範囲第7項の硬化されたプレプレグを含む複合材料。
- (O) Pが-NHCO-である、特許請求の範囲第2項のオリゴマー。
- (II) Pが-CONH-である、特許請求の範囲第2項のオリゴマー。

であり、かつRがピロメリト酸二無水物、ペンプ フェノンテトラカルポン酸二無水物または5-( 2 , 4 - ジケトテトラヒドロフリル ) - 3 - メ チル・3-シクロヘキセン・1,2-ジカルポン 酸無水物である、特許請求の範囲第2項のオリゴ

#### 13 Y 🏂

からなる群から選ばれる、特許請求の範囲第2項

7

であり、そしてwがるである、特許請求の範囲第 18項のオリゴマー。

#### ② 化合物が

からなる群から選ばれる、特許請求の範囲第1項

21) Ar がフェニル、ピフェニル、ナフチルまた はアザリニルからなる群から選ばれる、特許解求 の範囲第20項のオリプマー。

そしてwが3である、栫許請求の範囲第21項の

AP がフェニルであり、そしてwがろまたは 4である、特許請求の範囲第2項のオリゴマー。 ヱ が!

山 ロが2である、特許請求の範囲第1項のオリ

169 化合物が

からなる群から選ばれる、特許請求の範囲第1項 のオリゴマー。

OT Ar がフエニル、ピフエニル、ナフチルまた はアザリニルからなる群から選ばれる、好許請求 の範囲第16項のオリゴマー。

OB AIがフエニルであり、そしてwがろまたは 4 である、特許請求の範囲第16項のオリゴマー。 Z 🟂

からなる群から退はれる、特許請求の範囲第23 項のオリゴマー。

臼 適切な密棋中において不活性雰囲気下に Ar-NHg 少なくとも1モルを Y-COX 少なくともw モルと反応させることを特徴とする、一般式

Ar 
$$-$$
( NHCO  $-$ Y) $_{w}$ 

【式中 AI は芳香族部分であり、

ロはるまたは 4 であり、

ュは1または2であり、 卫柱

てあり、

Rz は低級アルキル、低級アルコキシ、アリー ル、フエニルまたは世換されたアリールの何 れかであり、

1 1

てあり、

R<sub>2</sub> は低級アルキル、低級アルコキシ、アリー ル、フェニルまたは世換されたアリールの何 れかてもり、

」は□、1または2であり、

O は -CHg- 、 -8- 、 -0- または -80g- である) のオリオマーの製造方法。

の 通切な溶媒中において不活性雰囲気下に・ Ar (NHz)♥ 少なくとも1モルをR盖を含有する二 無水物少なくともwモルタよび Y-NH』少なくとも

jは D、1 または 2 でもり、そして G は -CH2- 、 -S- 、 -O- または -SO,- である) のオリゴマーの製造方法。

03 適切な溶媒中において不活性雰囲気下に AI-COX 少なくとも1モルを Y-NH2 少なくともw モルと反応させることを特象とする、一般式 Ar-(CONH-Y)

〔式中、 Ar は芳香族部分であり、 wは3または4であり、

үн (2<del>)а (</del>🔾 тэр

a は 1 または 2 であり、 2 t

1 2

ルと反応させることを特徴とする、一般式

〔式中、 Ar は芳香族部分であり、 ▼はろまたは4であり、

nは1または2であり、 z t

$$\begin{pmatrix} (R_1) & \begin{pmatrix} C & C & C \\ C & C & C \end{pmatrix} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} (R_1) & \begin{pmatrix} C & C \\ C & C \end{pmatrix} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C & C & C \\ C & C & C \end{pmatrix}$$

てもり、

R は原子価 4 を有する有機基であり、
R1 は低級アルキル、低級アルコキシ、
アリール、フェニルまたは登換された
アリールの何れかであり、
1 は 0 、 1 または 2 であり、
G は -CH2-、-8-、 -0- または -802- で
ある)

のオリゴマーの製造方法。

289 (a) DMAC中で塩基シよびウルマン鍋放鉄の

1 5

てあり、

R<sub>1</sub> は低級アルキル、低級アルコキシ、 アリール、フエニルまたは置換された アリールの何れかであり、 1 は D 、 1 または 2 であり、 G は -CB<sub>2</sub>- 、 -8- 、 -0- または -80<sub>2</sub>- で 存在下にクルマンエーテル合成においてハロゲン 世換された Ar 部分をフェノールの少なくとも化 学量論量と反応させて、プリールエーテル中間体 を形成し、次いて

(b) 適切な裕供中においてフリーデル・クラフッ条件下に、ナリールエーテル中間体を Y-COX の少なくとも化学量論量と反応させて、オリゴマーを生成することを特徴とする、一般式

(式中、Ar は芳香族部分であり、 ♥はるまたは4であり、

nは1 または2 であり、 2 は

1 6

#### ある)

のオリゴマーの製造方法。

四 (a) DMAC 中で塩基むよびウルマン鍋触機の存在下にウルマンエーテル合成においてハロゲン 置換された AI 部分をフェノール少なくとも化学 量論量と反応させて、アリールエーテル中間体を 形成し、次いで

(b) 適切な溶媒中でフリーデル・クラフツ条件下に、アリールエーテル中間体を一般式 Xoc-q-cox の二酸ハロゲン化物の少なくとも化学量論量かよび (2)n の少なくとも化学量論量と反応させて、オリゴマーを生成することを特徴とする、一般式

〔式中、Ar は芳香族部分であり、 w はるまたは 4 であり、

11 は1 または2 であり、

zt

$$(R_1)_1 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$(R_1)_{1} \xrightarrow{C}_{C}_{V} - (R_1)_{1} \xrightarrow{Me}_{0}_{0}$$

てあり、

Q は二酸ハロゲン化物の有機 2 価の残差 であり、

R1 は低級アルキル、低級アルコキシ、

1 9

出発原料の硬化によつて製造された高性能耐熱性 複合材料が必要とされている。

#### 発明の要約

その硬化温度を大いに越えるガラス転移温度を 有する複合材料は、「市販の」出発原料の総合に よつて形成された多次元オリゴマーから製造でき る。

本発明の1面によれば、

Ar - (P-Y) w ;

> AI は芳香族部分であり、 Pはアミド、エーテル、エステルまたは

アリール、フェニル、または**囚換され** たアリールの何れかであり、

jは0、1または2であり、かつ gは-CH<sub>2</sub>-、-8-、-0-または-80<sub>2</sub>-で ある)

のオリゴマーの製造方法。

30) 特許請求の範囲第28項の方法の生成物。

(11) 特許請求の範囲第29項の方法の生成物。

#### 3.発明の詳細な説明

#### 技術分野シよび発明の背景

本発明は、ハブおよび多数の放射アームを含み、各アームの末端が架橋性末端キャップ部分の周囲 にある多次元オリゴマーに関する。 このような化 合物は、比較的低分子量を有するが、 高温におい て有用である高性能複合材料に硬化する。

エポキシ樹脂は、比較的安価であり、しかも使用しやすいから今日複合材料工業を支配している。 しかしながら、エポキシ樹脂は、低熱安定性を有 し、そして脆くなりやすい。エポキシ樹脂を使用 できない条件において有用な、安価な「市販の」

2 0

Y I

11 は1 せたは2 であり、

2 H

$$(R_3)_{j} \xrightarrow{\stackrel{\circ}{\underset{C}{\downarrow}}} N - (R_3)_{j} \xrightarrow{\stackrel{\circ}{\underset{Me}{\downarrow}}} C_{i} - C_{i}$$

てあり、

R は 原子価 4 を 有する 有根基であり、 R1 は 低級アルキン、 低級アルコキシ、

アリール、フェニルまたは置換された アリール(ヒドロキシルまたはハロ世 検表を含む)の何れかであり、

jは0、1または2であり、

Bはアリルまたはメタリルであり、

- G は -CH2- 、 -8- 、 -0- または -802- で あり、
- Qは原子価2の有機基であり、そして

2 3

からなる群から選ばれた化合物が好ましく、

q は -80:- 、 -co- 、 -5- または -(CF<sub>5</sub>):C-であり、そして -80: または -co- が好 ましい)

からなる群から選ばれた化合物を含むことを特徴とする、多次元形態を有する架構可能なオリゴマーが提供される。説明されるように、これらのオリゴマーは、連鎖延長蓋(Q)を有するかあるいは有せずに芳香族ハブシよび通切な来増やヤンプ部分の紹合により、高熱安定性の短アーム多次元オリゴマーを与えることによつて製造される。

#### 発明の詳細な記載

オリゴマーの架橋にかける多次元形態によつて、

2 4

本発明の特化好ましいオリゴマーは、一般式

(式中、 Ar は芳香族菇であり、

Yは架構性末端キャップであり、

▼は2より大の整数であり、 そして Ar 基上の削換可能な水素の有効数より大 きくなく、

P は - CONH- 、

-NHCO- ,

てある)

を有する。

架橋性末端キャップ (Y) は式

[式中、立は1または2であり、

2 11

2 7

い末端中ヤップとしては、

HC=C C N -

(式中、nは1または2(好ましくは2)であり、
 がは0、1または2(好ましくは1)であり、
 のおよびR1は前に定義された通りである(但しR1は (〇十0R)が好ましい))

がある。

これらの多次元オリゴマーは、不活性雰囲気に おいて芳香族ハブ単量体と末端キャップ反応体と

$$(R_1)_j \qquad \begin{pmatrix} 0 & & & & \\ C & & \\$$

てあり、

R1 は低級アルキル、低級アルコキン、 アリールまたは遊換されたアリール (任意の置換可能水素上にヒドロキン ルまたはハロ・微換器を含む) の何れかであり、

1 は 0 、 1 または 2 であり、そして G は -CH₂- 、 -8- 、 -0- または -80₂- で ある)

を有するフェニルイミドが好ましい。最も好まし

2 8

の、縮合によつて製造される。例えば、ハブは

(NH2)3 であつてもよくそして前に例示された基の末端キャップは酸ハロゲン化物で停止してかった。別法を中で、いては酸ハロゲン化物で停止して形成する。別法を生成するように、ハブは酸ハロゲン化物を生成するように、ハブは酸ハロゲン化物型のエステルを改って、シールを受け、シートのの関ハロゲンをを受け、カーは、シートのの関ハロが、大きなのの関ルを表別のでは、大きなのの関ルを表別のでは、大きなののでは、大きなののでは、大きないのでは、大きないのでは、大きないのでは、大きないのでは、大きないのでは、大きないのでは、大きないのでは、大きないのでは、大きないのでは、大きないのでは、大きないのでは、カールをは、大きないのでは、大きないのでは、大きないのでは、大きないのでは、大きないのでは、大きないる。

ハナ (Ar) 前駆物型は、フェニル、ナフチル、ピフェニル、アザリニル(メラミン共を含む)アミンまたは酸ハロゲン化物あるいは岡本に毎許証の発行された米国併許餌 4.5 7 4.1 5 4 号明細書

特開昭64-6258(9)

( これを参照することにより本明細書に組み入れる) に記載された一般式

(式中、Rx は 1 個~ 1 2 個の炭素原子を含有する 2 価の炭化水業改基である(かつ好ましくはエチレン))

のトリアジン誘導体からなる群から選ばれるのが 好ましい。

実質的に化学量論量の反応体を、適切な溶性中にかいて不活性雰囲気下に通常混合して結合を行う。反応混合物を、必要に応じて加熱して、反応を完了できる。オリゴマーの何れかを用いて、通切な溶性中のオリゴマーを通切なプレプレグ化材料に適用することによつてプレプレグを形成でき、そしてプレプレグは、高温にかいて従来の真空袋 結技術にかいて硬化して、その硬化温度を越える

3 1

使用温度を有する複合材料を生成できる。 架橋性末端キャップは、 化学誘導すたは 加熱によつて硬化し、複合材料を複雑な三次元網目に明らかに結合して、硬化温度より高い熱安定性を有する生成物を生成する。

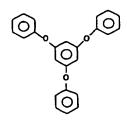
の化合物は、またさらに説明するようにウルマン エーテル合成、次いてフリーデル・クラフツ反応 を用いても合成できる。

ととてなは

3 2

(式中、qは-802、-CO-、-S-または-(CP3)2-であり、好ましくは-802-または-CO-である) である。

Cu ウルマン舷群上で、塩基 (Na OH) を用いて、
DMAC 中でハロゲン 世換ハブをフェノールと反応
させて、エーテル結合に対してパラの活性水素を
有するエーテル「スター」を生成するのが好まし
い。酸ハロゲン化物官能性をもつて停止した末端
キャンプは、フリーデル・クラフツ反応にかいて
これらの活性アリール苦と反応して別まれる生成
物を生成できる。例えば、ウルマンエーテル反応
にかいてトリクロロペンセン1 モルをフェノール
約3モルと反応させて、一般式



の中間体を生成できる。

次いて、この中間体を(Y)-cocL約るモルと反応 させて、最終の架構可能のエーテル/カルポニル オリゴマーを生成できる。

同様に Ar {o-co-q-co-Y} w 化合物を形成するために、ハナは、好ましくはウルマンエーテル合成にかいてハロゲン世換されたハナをフエノールと反応させて、 Ar ( O CO-Y) w 化合物のエーテル中間体を生成することによつて延長される。この中間体を、フリーデル・クラフン反応にかいて、式 XOX-q-cox の二酸ハロゲン化物かよび式

(2)』(ひ)の末端キャップの適切な化学量論量と

3 5

(式中、Bはアリルまたはメタリルであり、 かつ

ュは1または2である)

の末端キャンプを有する世換された、 不飽和二現 式イミドから形成された重合体が配載されている。

とれらの二環式イミド末端キャップは、アミンとの総合によつて類似の無水物から製造され、そして DONA(ジメチルオキシナジック(dimetbyloxynadic )〕およびナジック( nadic )キャップの間の温度範囲において硬化するオリゴマーを与える。

本発明のジイミドオリゴマーを形成するために、 本質的に任意の二無水物 (脂肪族または芳香族) を使用できるが、ピロメリト酸二無水物またはペ ングフェノンテトラカルポン散二無水物のような 進合して、所望の連鎖延長されたエーテル/カル ポニルスターかよびスターパスト( star-burst) オリゴマーを生成する。

米国特許第 4.6 B 4.4 3 7 号明細書を参照する ことにより本明細書に組み入れる。この特許明細書には、式

3 6

芳香族二無水物は、コスト、便利さおよび硬化された複合材料の熱安定性のために好ましい。 脂肪族二無水物を用いる場合、二無水物は5 - (2,4 - ジケトテトラヒドロフリル) - 3 - メチル・3 - シクロヘキセン - 1,2 - ジカルポン酸二無水物(MCTC)が好ましい。

式(2)。 (5) の末端キャップは、米国特許

第4.604.437号明細客に概認された方法で、ペンズアミンのようなアミンで世換されたペンゼンを無水物と反応させることによつて製造される。前駆物質無水物の1製造方法は、米国特許第3.105.839号明細客に記載されている。

好ましい題様が示され、そして記載されているが、技術の通常の熟練を有する者は本発明の概念から逸脱することなく記載された様に行い得る変形、修正または変更が認識されよう。

従つて、 記載は自由に解釈されなければならず、 また限定が関連先行技術の回避に必要でない限り、 特許請求の範囲は記載された態様に限定されては 代理人 钱 村 哈

3 9

第1頁の続き			
@Int_Cl_1	識別記号	庁内整理番号	
// C 08 F 22/40	C G C C G D		
38/00 C 08 J 5/24	MNE MPU CEZ	8620-4J 7167-4J 6363-4F	